

MOISTURE CURABLE TYPE HOT MELT ADHESIVE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**Publication number:** JP2003105303**Publication date:** 2003-04-09**Inventor:** SASAKI SHINGO; YOKOYAMA AKIRA**Applicant:** DIABOND INDUSTRY CO LTD**Classification:**

- international: C09J171/02; C09J183/04; C09J201/00; C09J171/00;
C09J183/00; C09J201/00; (IPC1-7): C09J171/02;
C09J183/04; C09J201/00

- european:**Application number:** JP20010337068 20010928**Priority number(s):** JP20010337068 20010928**Report a data error here****Abstract of JP2003105303**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a moisture curable type hot melt adhesive capable of being applied on an adherend at ≤ 100 deg.C low temperature, and developing a sufficient structural strength after its moisture cure. **SOLUTION:** This moisture curable type hot melt adhesive contains a composition obtained by dissolving or dispersing 100-500 pts.mass adhesion-imparting resin dissolvable or dispersible in an alkylalkoxysilyl group-containing polyoxyalkylene at 100-200 deg.C based on 100 pts.mass liquid state alkylalkoxysilyl group-containing polyoxypropylene, as a main component.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-105303

(P2003-105303A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-コ-ト*(参考)

C 0 9 J 171/02

C 0 9 J 171/02

4 J 0 4 0

183/04

183/04

201/00

201/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-337068(P2001-337068)

(71) 出願人 591158690

ダイアボンド工業株式会社

東京都台東区東上野 3-15-5 (曾我ビル)

(22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(72) 発明者 佐佐木 新吾

神奈川県愛甲郡愛川町中津4085 ダイアボンド工業 株式会社厚木工場内

(72) 発明者 横山 暁良

神奈川県愛甲郡愛川町中津4085 ダイアボンド工業 株式会社厚木工場内

(74) 代理人 100067921

弁理士 大島 道男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿気硬化形ホットメルト接着剤およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 湿気硬化形ホットメルト接着剤であって、100℃以下の低い温度で被着体への塗布が可能であり、湿気硬化後には十分な構造強度を発現する湿気硬化形ホットメルト接着剤を提供する。

【解決手段】 液状のアルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシプロピレン100質量部あたり、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンに溶解または安定して分散可能な粘着付与樹脂100～500質量部を100～200℃の温度で溶解または分散してなる組成物を主成分とする湿気硬化形ホットメルト接着剤を提案した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状のアルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部あたり、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンに溶解または安定して分散可能な粘着付与樹脂100～500質量部を配合してなる組成物を主成分とする湿気硬化形ホットメルト接着剤。

【請求項2】 液状のアルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部あたり、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンに溶解または安定して分散可能な粘着付与樹脂100～500質量部を100～200℃で水分を除去しつつ溶解または分散することを特徴とする湿気硬化形ホットメルト接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン系の被着体に対しても高い接着性と硬化後に耐熱性を有する湿気硬化性のホットメルト接着剤およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】湿気硬化形ホットメルト接着剤は、自動車関連、建材、木工家具等の分野に有機溶剤を使用しない耐熱性に優れた接着剤として広く使用されている。また、ポリオレフィン型ジオールとジイソシアネートとの反応により得られる両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとこのウレタンプレポリマーと反応せずかつ相溶性のある粘着付与剤を配合してなる反応ホットメルト型接着剤組成物が特開平3-111475号公報で従来公知である。

【0003】しかし、かかる湿気硬化形ホットメルト接着剤は、塗工貼り合わせ直後には接着力を発現しないか、相対的に低い接着力に留まる欠点がある。また、ポリオレフィン系材料に対して硬化後も優れた接着性を示す湿気硬化形接着剤はまだないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、塗工貼り合わせ直後に仮止機能を有するに充分な初期接着力を示し、経時においては硬化反応が十分に進行することにより構造用接着剤としての充分な接着強度を発現するとともに、塗工貼り合わせ直後ばかりでなく硬化後においてもポリプロピレン等のポリオレフィン系材料にも良好な接着性を発現する湿気硬化形ホットメルト接着剤およびその製造方法の提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる目的を達成するものであって、液状のアルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部あたり、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンに溶解または安定して分散可能な粘着付与樹脂100

～500質量部を配合してなる組成物を主成分とする湿気硬化形ホットメルト接着剤、および液状のアルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部あたり、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンに溶解または安定して分散可能な粘着付与樹脂100～500質量部を100～200℃で水分除去しつつ溶解または分散することを特徴とする湿気硬化形ホットメルト接着剤の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明で使用する液状のアルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンは、アルキルジアルコキシシリル基を含有する液状のポリオキシアルキレンであって、メチルジメトキシシリル基含有のポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコールなどや、エチルジエトキシシリル基含有のポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコールなどを挙げることができる。

【0007】液状のアルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンとしては、ポリオキシアルキレンの両末端にアルキルジアルコキシシリル基を含有するものが望ましく、数平均分子量が1,000～30,000程度のものが望ましい。

【0008】本発明で使用する粘着付与樹脂は、前記アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンに溶解または安定して分散可能な粘着付与樹脂であって、石油樹脂、水添石油樹脂、水添石油樹脂のモノまたはジアルコール、ロジン樹脂、水添ロジン樹脂、水添ロジン樹脂のモノまたはジアルコール、ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂等の粘着付与剤の一種または2種以上であり、これらを主体にして相溶またはミクロに分散する範囲でスチレン・イソブレン・スチレン樹脂、スチレン・ブタジエン・スチレン樹脂、水添スチレン・イソブレン・スチレン樹脂、水添スチレン・ブタジエン・スチレン樹脂、イソブレンゴム、水添イソブレンゴム、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を併用することができる。

【0009】本発明の湿気硬化形ホットメルト接着剤は、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部あたり100～500質量部の粘着付与剤を配合することにより得られる。

【0010】アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部あたりの粘着付与剤の量が100質量部未満では、接着剤層の凝集力が不足し、常態でも充分な接着強度が発現しない。他方、500質量部を超えると、接着剤層の低温下での脆性が悪くなる。

【0011】本発明の湿気硬化形ホットメルト接着剤は、前記アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシプロピレンと前記粘着付与剤とを100～200℃の温度で原料中に存在する水分を除去しながら溶解または分

散混合を行なうことにより製造することができる。なお、水分の除去は、100℃以上の温度で加熱、攪拌して行うことができるが、特に窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガスの流通状態または減圧下で行うことが望ましい。前者の場合には、接着剤の酸化劣化の排除効果も奏することができる。不活性ガスを流通しながら減圧下で行っても勿論さしつかえない。

【0012】100℃未満の温度で混合する場合には、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシプロピレンと粘着付与剤等との溶解または分散混合に長時間を要するばかりでなく、減圧下でも水分の除去が不充分になることがある。他方、200℃を越える高い温度で混合する場合には、溶解または分散は容易になるが、溶解混合物の熱分解が顕著になり、ゲル化により流動性を損なう懸念もある。

【0013】本発明の湿気硬化形ホットメルト接着剤には、接着性能や溶融時の流動特性の改善のために、シリカ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム等のフィラーやフタル酸系可塑剤、アジピン酸系可塑剤、磷酸系可塑剤、液状ゴム、プロセスオイル、エクステンダーオイル等を添加することができる。

【0014】また、本発明の湿気硬化形ホットメルト接着剤には、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレンの硬化を促進するために、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンマレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンアセチルアセトナート等の有機錫化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等の有機チタン化合物、アルミニウムトリアセチルアセトナート、アルミニウムトリエチルアセトナート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物等の有機金属化合物を硬化触媒として添加することができ、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部に対し0.1～5質量部を使用することが望ましい。

【0015】さらに、本発明の湿気硬化形ホットメルト接着剤には、接着性、貯蔵安定性を改良するために、ビニルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤を添加することができ、アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン100質量部に対し0.1～10質量部を合わせて使用することが望ましい。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤の性能は次の方法で測定した。

【0017】1. 溶融粘度

得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤の溶融粘度をブ

ルックフィールド粘度計を用いて80℃で測定した。

【0018】2. 常態強度、耐熱強度

(1). 鉄板とキャンバス間の接着強度

得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤を300ccのアルミ製カートリッジに充填して100℃に加熱し、サンツール社製カートリッジガンETR-100/Dを用いて2mmの鉄板の上に25mm幅で約100μmの厚みに塗布し、その上に9号キャンバスを張り合わせて59kPaの圧力で10秒間圧縮し、24時間室温で養生して試験体を作成し、これを用いて室温で引張り速度5m/分での剥離強度(単位: N/25mm)を測定し、常態強度として表示した。なお、同様に80℃の雰囲気中에서도測定した値を耐熱強度として表示した。

(2). PP(ポリプロピレン)板とキャンバス間の接着強度

鉄板(厚さ2mm)に代えてPP板(厚さ2mm)を使用した以外は、上記と同様に試験体を作成し、測定した。

【0019】3. 耐寒性

前記の試験体(鉄板/接着剤/キャンバスまたはPP板/接着剤/キャンバス)をマイナス30℃で24時間エージングした後、鉄板またはPP板面上に直径15mmの硬球を1.5mの高さから落下させ、各接着剤層のダメージを観察した。

○: 接着剤層へのダメージがなく、安定した接着を維持している。

△: 接着剤層にクラックは認められるが、接着は維持されている。

×: 接着剤層は破壊され、被着体間に剥離が認められる。

【0020】実施例1～3および参考例1, 2

アルキルジアルコキシシリル基含有ポリオキシアルキレン(POA)としてSAT350(鐘淵化学工業社製、設計数平均分子量9,000)100質量部、粘着付与剤としてKE-601(荒川化学工業社製水添ロジンジオール)を表1に示す量でセパラブルフラスコに採り、150℃で窒素ガスを流通して水分を除去しながら1時間、加熱、攪拌して組成物を調製した。続いて、窒素ガスを流通したまま80℃まで冷却した後、硬化触媒としてジブチルチンジアセテート2質量部、シランカップリング剤としてビニルトリメトキシシラン2質量部およびγ-アミノプロピルエトキシシラン3質量部(併せて5質量部)を配合して表1に示す溶融粘度の透明な湿気硬化形ホットメルト接着剤を調製した。この湿気硬化形ホットメルト接着剤を用いて表2に示す優れた結果を得た。

【0021】

【表1】

	配合比 (質量部)				溶解粘度 mPa.s
	POA	粘着付与剤	硬化触媒	増粘剤	
実施例1	100	150	2	5	1,950
実施例2	100	250	2	5	4,370
実施例3	100	350	2	5	8,120
比較例1	100	50	2	5	750
比較例2	100	650	2	5	31,980

[0022]

* * [表2]

被着体 物 性	鉄板とキャンバス			PP板とキャンバス		
	常態強度	耐熱強度	耐寒性	常態強度	耐熱強度	耐寒性
実施例1	31.2	9.4	○	11.9	6.2	○
実施例2	47.2	24.7	○	34.8	12.2	○
実施例3	59.0	29.6	○	44.3	17.5	△
比較例1	5.6	2.8	△	4.5	2.6	×
比較例2	48.8	21.3	×	30.4	16.2	×

[0023] 実施例4

KE-601に代えてYS-2130(ヤスハラケミカル社製 テルベンフェノール樹脂)を用いた以外は、実施例2と同様にして、透明で溶解粘度19,400mPa.sの湿気硬化形ホットメルト接着剤を調製し、得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤を用いて表3に示す優れた結果を得た。

[0024] 実施例5

KE-601に代えてKE-100(荒川化学工業社製 水添ロジン樹脂)を用いた以外は、実施例3と同様にして透明で溶解粘度9,300mPa.sの湿気硬化形ホットメルト接着剤を調製し、得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤を用いて表3に示す優れた結果を得た。

[0025] 実施例6

※ KE-601に代えてネオポリマー120(日本石油化学社製 石油樹脂)を用いた以外は、実施例2と同様にして透明で溶解粘度7,320mPa.sの湿気硬化形ホットメルト接着剤を調製し、得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤を用いて表3に示す優れた結果を得た。

[0026] 実施例7

KE-601に代えてKR-1840(荒川化学工業社製 水添石油樹脂ジオール)を用いた以外は、実施例2と同様にして、均一に白濁した溶解粘度3,800mPa.sの湿気硬化形ホットメルト接着剤を調製し、得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤を用いて表3に示す優れた結果を得た。

[0027]

[表3]

被着体	鉄板とキャンバス			PP板とキャンバス		
	常態強度	耐熱強度	耐寒性	常態強度	耐熱強度	耐寒性
実施例4	38.7	22.5	○	24.3	12.8	○
実施例5	72.4	40.8	○	51.9	20.4	○
実施例6	57.7	36.6	○	48.2	26.5	○
実施例7	43.0	26.7	○	31.1	14.4	○
実施例8	62.9	34.6	○	51.2	30.3	○

[0028] 実施例8

KE-601 250質量部に代えて、KE-601 150質量部およびスチレン樹脂3100(理化ハキュレス社製)100質量部を用いた以外は、実施例2と同様にして溶解粘度5,580mPa.sの湿気硬化形ホ

ットメルト接着剤を調製し、得られた湿気硬化形ホットメルト接着剤を用いて表3に示す優れた結果を得た。

[0029] 比較例3

SAT350へのKE-601の溶解温度を250℃とした以外は、実施例1と同様にして行ったが、1時間後

に著しく増粘して攪拌が困難となり中止した。

【0030】比較例4

SAT.350へのKE-601の溶解を80℃で8時間、加熱攪拌した以外は、実施例1と同様にして行ったが、表4に示すように熔融粘度1,860mPa・sの湿気硬化形ホットメルト接着剤が得られた。この接着剤について4時間後、8時間後、24時間後の80℃における熔融粘度を測定した結果を表4に示すが、水分が残*

* 存しているため、熔融粘度が大きく変動し、貯蔵安定性がないことがわかった。なお、参考のために各実施例で調製した湿気硬化形ホットメルト接着剤についても同様にして測定した結果を表4に示すが、熔融粘度の変化は少なかった。

【0031】

【表4】

	初期	4時間後	8時間後	24時間後
比較例4	1,860	4,740	8,550	38,600
実施例1	1,950	1,960	2,000	2,010
実施例2	4,370	4,340	4,380	4,380
実施例3	8,120	8,150	8,200	8,220
実施例4	19,400	19,900	20,200	20,250
実施例5	9,300	9,340	9,270	9,400
実施例6	7,320	7,310	7,400	7,390
実施例7	3,800	3,770	3,830	3,870
実施例8	5,580	5,550	5,610	5,640

【0032】

【発明の効果】本発明の湿気硬化形ホットメルト接着剤は、100℃以下の低い温度で容易に被着体に塗布して接着が可能であり、空気中の水分を吸収して硬化が進み※

※ 構造強度を発現するものである。加えてポリプロピレンのごときポリオレフィン材料に対しても良好な接着性を示すものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 BA202 DB052 DK012 DM012
 DN032 DN072 EC002 EE051
 EK111 GA31 JB01 JB04
 KA25 KA26 LA06 LA08 MA11
 NA12 NA16 PA30 PA34